

特 許 公 報

特許出願公告
昭30-3526

公告 昭 30.5.25

出願 昭 26.11.29

特願 昭 26-15858

発 明 者

ジョセフ、マツクバス
ルールアメリカ合衆国デラウェア州ウイ
ルミントン市トマスドライブ、モンロ
ー、パーク、アパートメント2230

出 願 人

イー、アイ、デュボン
デ、ニモアース、エン
ド、コンパニーアメリカ合衆国デラウェア州
ウイルミントン

代理人 弁理士

曾 我 清 雄 外1名

(全8頁)

シ リ カ ゾ ル の 製 造 法

発明の詳細なる説明

本発明は実質的に塩を含まず且つ2%SiO₂で28℃で測つたときの比電導度が 17×10^{-5} mho/cm, を越えない活性シリカゾルを製し、これに1価の陽イオンを有する塩基を適当量加えてPHを6乃至9に調整し、調整したゾルを60℃以上に熱してヒールを形成し、PHを7.5乃至10.7の範囲に保ちながらそのヒールに少くとも初めに存在するシリカ量に等しい量の実質的に塩を含まない活性シリカゾルを追加し、混合ゾルを60℃以上に加熱してゲル化に対し安定なゾル製品を製し、猶全アルカリ添加量は生成物のSiO₂:M₂O比が130:1乃至500:1となる様調整し、得られたシリカゾルを45重量% SiO₂を越えないシリカ濃度に濃縮することを特徴とする安定なシリカゾルの製造法に関するものである。

米国特許第2574902号(ベチトールド氏及スナイダー氏発明、1951年11月13日特許)明細書記載によれば予め加熱されたシリカゾルのヒールに更に多量の低分子量シリカを含有するゾルを加えこの混合ゾルを加熱すれば上記ヒール中のシリカ粒子を増大せしめ得ると述べられている。然れども該方法ではシリカ対アルカリ酸化物のモル比60対1乃至130対1で粒子増大操作を行わねばならず、又そのシリカ濃度は35%迄である。

然るに米国特許第2577485号明細書に於て上記米国特許第2574902号明細書記載によつて製造された如き増大されたシリカ粒子を有するシリカゾル(実質的に可溶性塩及アルカリを含有しない)にアルカリ金属の水酸化物を加え、その水酸化物の量を製品ゾル中のシリカ対アルカリ金属酸化物のモル比を130対1乃至500対1となすに足る量

とす方法が記載されている。該米国特許第2577485号明細書中に記載された出発ゾルを充分塩を含有せざるようになす方法の一つは該出発ゾルを連続的に陽イオン及陰イオン交換樹脂を容れた塔中に通過せしめる方法であるがその際イオン交換は活性シリカを含有するゾルに対してよりもむしろ増大粒子を有するゾルに対してなされることに注意しなければならぬ。

工業用珪酸ナトリウム溶液より先づナトリウムをイオン交換して除去し、次にSiO₂対Na₂O比を60対1乃至130対1となし、次にシリカ粒子を増大せしめてからそれを脱イオン化し最後に逆にアルカリを加えて上記SiO₂対Na₂O比を希望の値に調節してシリカゾルを製する際普通には収率損失を伴うので著しく多量のシリカゾルを処理するを要し又イオン交換を好都合に行うことが重要である。故にゾル処理量及イオン交換を好都合に行うに要する費用を最小限となす方法があれば経済的に利益であろう。

依つて本発明の目的とするところはシリカゾルの新規製法を提供せんとするにある。本発明方法により工業用珪酸ナトリウムより高純度の而も極めて安定なるシリカゾルを(イオン交換により不要な陽イオン及陰イオンを除去することによつて)製造し得る。又本発明によりゲル化せずして高シリカ濃度に濃縮し得る安定な而もSiO₂対M₂O比が130対1乃至500対1のシリカゾルが得られる。

本発明は実質的に塩を含まず且つ2%SiO₂で28℃で測つたときの比電導度が 17×10^{-5} mho/cm をこえない活性シリカゾルを製し、これに1価の陽イオンを有する塩基を適当量加えてPHを6乃至

9に調整し、調整したゾルを60℃以上に熱してヒールを形成し、PHを7.5乃至10.7の範囲に保ちながらそのヒールに少くとも初めに存在するシリカ量に等しい量の実質的に塩を含まない活性シリカゾルを追加し、混合ゾルを60℃以上に加熱して、それによつてヒール中に存在するシリカ粒子の加えられたシリカによる増大化を行つてゲル化に対し安定なゾル製品を与え、猶全アルカリ添加量は生成物の $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 比が130:1乃至500:1となる様調整し、得られたシリカゾルを45重量% SiO_2 をこえないシリカ濃度に濃縮するものである。

本発明方法により SiO_2 対 M_2O 比が130対1至乃至500対1に於て SiO_2 を35%以上に濃縮しても安定なシリカゾルを得、而してかかる高濃度のものを製し得るは本発明の一つの特徴である。即ち40乃至45% (重量) のシリカ濃度のものが得られるのである。本発明方法は安価なる容易に入手し得る工業用珪酸ナトリウム溶液を原料としてイオン交換により不要なイオンを除去して塩を含有せざる活性シリカゾルを得而もゾル使用量及装置費用を最小となしてかかるゾルを得る特徴がある。

活性シリカの塩を含有せざるゾルの製造本発明方法では先づ可溶性塩を実質的に含有せざる活性シリカゾルを製造しなければならない。それには先づゾルの塩含有量の決定法並びにシリカの活性度測定法を知得するを要する。

次に活性シリカとは容易に重合し得る形態のシリカをいうのである。例えば珪酸ナトリウムを酸性化すれば活性シリカとなるがこの活性シリカは最初オルソ珪酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$ の形態を有しているが重合反応が始まると、隣接シラノール ($-\text{Si}-\text{OH}$)

基の間に脱水が起りシロキサン ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) 結合を生ずる。かかる縮重合が進行して、シラノール基の大部分がシロキサン結合し高分子量の重合物を得る。然るに該重合物中のシリカは殆んど不活性である。故に活性シリカとはシラノール基間の縮重合が充分な程度にまで進行しない低分子量のシリカであることが判るであろう。

活性シリカはシリカを活性形態で含有するゾルを後記する如きPH及温度条件の下で凡ゆるコロイド性シリカゾルに加えると存在する核の大きさを増

大する故容易に確認される。

活性シリカは其他種々なる称呼を有するが、例えばモンサント社の英国特許第663013号明細書ではイオン化シリカと称えられている。然し之はPH 8乃至9の範囲で且粒子の成長が起る状態の下では真正状態のコロイド状シリカであるから誤称である。

又単量体的シリカのみが活性シリカではない。即ち本発明者は適当な条件の下で解重合し得る或種重合体状シリカも本発明目的に適せる活性シリカであることを見出した。一定条件の下で解重合する速度が或シリカが本明細書で称する意味の活性なりや否やを決定する基準となるものである。

活性シリカはナトリウム以外の陽イオンが存在しない場合苛性ソーダ溶液でPH12.0、 SiO_2 含量約0.02%重量、於摂氏30度)に稀釈の際、シリカが実質的に完全に解重合する即ちその少くとも90%が約100分又は以下で単量体になる如き重合状態である分子状又はコロイド状水溶液状の任意のシリカであると定義され得る。

或特別な溶液中の単量体の量はモリブデン酸を添加して生ずる色を比色して決定される。これはヘーマン氏 (ジャーナル、オブ、フィジカル、ケミストリー第31巻、616—25頁、1927年) の実験即ち結晶質シリカにモリブデン酸を加えると黄色のシリカモリブデン複塩を生成するもコロイド状シリカにモリブデン酸を加えてもかかる黄色複塩を生成しないということを利用したものである。又発明者は之の事実を追試しモノ珪酸のみがモリブデン酸と黄色複合体を形成するものであるとの結論を得た。故に試料をとり存在する単量体の量を決定することによつて、或一定時間内の稀薄試料溶液中のシリカの解重合割合が決定される。

特に解重合試験はシリカ試料を稀苛性ソーダ水溶液に加えるのであるが、該苛性ソーダの量を、それと試料との混合物のPHが12 (0.01Nアルカリに相等する) 又 SiO_2 の濃度が0.02%となるようにする。而してその混合物を摂氏30度に一定時間保持して単量体を測定する。即ち解重合溶液5mlとモリブデン酸試薬45mlとを混合する。該試薬は1モル硫酸25mlと10% (重量) モリブデン酸アムモニウム溶液10mlとを稀釈して225mlとしたものである。摂氏30度で混合物中に顕れる色を、ベックマン分光測定器で観察する。その際その色は

2分間で實際的に一定値となる。而してこの色に相当する単量体的シリカの量は既知量オルソ珪酸ナトリウムを同様に処理して得た色と比色して決定される。使用光線の波長は400ミリミクロンであつた。

前記試験により100分以内で完全に解重合せるシリカは、活性であると考えて差支えないが50分以内に解重合するシリカを使用するのがよく又特に30分以内で解重合する物質を使用するのがよい。

活性シリカゾルが実質的に塩を含有しないものであることを要するという制限は、可溶性陽イオン及陰イオンが極めて低量でなければならないという意味である。勿論塩含量は化学分析により決定されるが、ゾルが可溶性塩を比較的含有しないことを確認するにより迅速且より可能な方法はその比電導度を測定する方法である。而して該比電導度が小であれば電流搬送イオンのないことを意味する。発明者はゾルの比電導度を2% SiO_2 、摂氏28度で測定してそれが $17 \times 10^{-5} \text{ mho/cm}$ (モ-/頰)以下であるならば該ゾルは本発明方法に使用するに満足すべきものであることを見出した。又発明者はかかるゾルは実質的に塩を含有せざるものであると思考する。然れども活性シリカゾルに於て低分子量の珪酸そのものが幾分導電性であるから、実際の塩含量は比電導度限度たる $17 \times 10^{-5} \text{ mho/cm}$ を示すものより少量である。

本発明方法に使用するシリカゾルの比電導度は例えばグラストン氏著テキスト、ブツク、オブ、フイジカルケミストリー第874頁記載の如き適当な方法で摂氏28度に於て SiO_2 として表されるシリカ2%(重量)を有するゾルについて測定される。若しゾルのシリカ濃度がそれ以上ならば蒸留水で稀釈して後使用する。

本発明の出発材料たるシリカゾルは充分に塩を含有せず而もその中のシリカが上記制限内に来るような充分な活性度を有する如き任意ゾル製造法で作られる。シリカを遊離せしめる方法は幾多あり、而も公知であるが低温、低PHに保ち且反応時間を短くすれば活性シリカを得る。即ちブリモ-氏の提案になるコムプテ、レンダ、ド、ル、アカデミー、デ、サイエンス、ド、ル、U. R. S. S. 98巻105及1434頁(1884年)記載の珪酸メチルに水を加えて加水分解する方法、ウィリアム氏の米

国特許第1539342号明細書記載の四塩化珪素に水を加えて加水分解する方法、フルリー氏の米国特許第61931号明細書記載の硫化珪素に水を加えて加水分解する方法、シュウエリン氏の米国特許第113294号明細書記載の珪酸ナトリウムを電気透過する方法、コリンズ氏の米国特許第1562940号特許明細書記載の珪酸リウムを水銀を陰極として電解する方法又はバード氏の米国特許第2244325号明細書記載の珪酸ナトリウムよりイオン交換樹脂によつてナトリウムイオンを除去する方法がある。

上記諸方法により活性シリカゾルを得るが之等は必ずしも塩を含有しないものではない。該ゾルの陰イオン含量は依えば4塩化珪素を加水分解して得たものでは著しく大あり、従つてアルカリを加えて次の工程中のPH及 M_2O 比を希望する値に調節する時塩含有量が大となるから陰イオンを除去するを要する。この陰イオン含量を減少せしめるには透析するか又はゾルを陰イオン交換樹脂と接触せしめればよい。

上記バード氏の米国特許第2244325号明細書記載の方法は活性シリカゾル製造法としては特に好ましい。若し原料珪酸ナトリウム(之よりナトリウムが除かれるのであるが)が化学的に純粋であり、又若し上記方法操作中不純物が混合しなければ製品ゾルは実質的に塩を含有しないものであろう。然れ共実際に陽陰両イオンを実質的に含有しないゾルを得るには陰イオン交換過程を陽イオン交換過程に続いて行わせるのが良い。

その陽イオン除去工程ではスルホン化炭素質交換樹脂、スルホン化又は亜硫酸化不溶性のフェノールフォルムアルデヒド樹脂、酸処理フミン物質、又は他の同様な交換体の如き不溶性陽イオン交換体を使用する。其他スルホン化した石炭リグニン、泥炭又は他の不溶性スルホン化フミン有機物質も使用出来る。又フェノールそのものデフェニロールスルホン、カテコール、又は例えばケブラコ中に見出される天然フェノールとアルデヒドとより製せられたのゝ如きフェノールより製造されて不溶性樹脂が好ましい。上記アルデヒドとしては実際にはフォルムアルデヒドが使用されるが、環中又はメチレン基上にスルホン基を導入して変形されたものでもよい。水素型で安定なる陽イオン交換体としてはアムバーライト、

イオネックス、ゼオカーブ、ナルサイト、イオナク等の商標のものが工業的に利用されている。

該交換体は最初酸型でなくてはならない。それは使用済交換体を酸型に再生する際にも特にその酸性がカルボン酸又はフェノール基に由来する場合には適当な弱酸によつて十分に再生し得るからである。

該交換体は一般に可溶性酸又は容易に除去されるような粒状のものに一般に製造される交換体が使用によつてその機能を失つた場合には例えば塩酸、硫酸、炭酸、スルファミン酸の如き酸溶液にて洗滌すれば酸型に容易に変化される。

本発明に使用される好ましい陽イオン交換樹脂の一種は核に附いたスルホン酸基を含有する芳香族炭化水素重合体であつてドウウエクス50と称され之はドアレロ氏の発明に係る米国特許第2366007号明細書記載の如き一般形を有し又その特徴性質及一般使用形態に関しては、チャーナルオブ、ザ、アメリカン、ケミカル、ソサイエティ1947年11月号(第69巻11号)第2830頁に記載されている。

上記のイオン交換により陽イオンを実質的完全に除去された適当なシリカゾルは便宜上半脱イオン処理ゾルと呼称する。

上記バード氏の特許明細書記載により製造されたゾルは種々の量の例えば硫酸塩、塩化物、炭酸塩、及重炭酸塩其他の如き陰イオンを有する。故に陰イオンを含有しないようにその方法を注意して調節すれば陰イオン濃度従つて比電度はゾルの陰イオン含量を更に調整することなく該ゾルが本発明方法により処理されるように十分に小に保持される。又凡ゆる溶液を作製する際脱イオン化された水を使用すること及陽イオン交換樹脂の再生の際注意してゾルに酸が混入しないようにすることによつて陰イオン含量を低下せしめ得る。然るに条件によつてはかかる注意をなすことは実際に困難であることがあから必要に応じゾルを塩基性陰イオン交換体中に通過せしめて陰イオンを減少せしめるのがよい。

陰イオン交換体は一般に公知であり、又その組成及使用形態は文献に記載されているが例えば米国特第2438230号及同第2422054号明細書記載のものが適当である。又陽陰両イオンの夫々の交換体については1945年5月発行ケミカル、インダスト

リーズ第789頁所載のシドニー、シユスマン及アルバート、ビー、ミンドラー両氏によるイオン交換体中に記載されている。

その中に記載された凡ゆる陰イオン交換体が満足であろうが、ホルムアルデヒドと芳香族アミンとにより得られる不溶性樹脂が特に適当である。該不溶性樹脂については、例えば米国特許第2151883号明細書(アダムウ及ホルウス両氏発明)に記載されている。例えば上記米国特許第2438230号明細書(リズナー氏発明)のトタフェニレンジアミンホルムアルデヒド型陰イオン交換体を使用してもよい。或はグアニチン型陰イオン交換体を使用してもよい。

一方陽イオン交換体についてはその使用法がよく知られており、又陰イオン交換体も当業者にとつては普通の方法で使用され得る。その際に陰イオン交換体を著しく多量使用して硫酸塩及塩化物含量を極めて小に低下せしめるのである。

陰イオン交換体との処理によつてOH⁻以外の陰イオン含量は極めて小即ちその値は全部で約2/100乃至3/100%以下となる。

陰イオン及陽イオン交換体処理せるシリカゾルを全脱イオン処理ゾルと呼称する。

イオン交換樹脂を使用して塩を含有せざる活性ゾルとなす方法は種々あつて該樹脂を珪酸ナトリウム又は、シリカ溶液中に投入攪拌しイオン交換反応終了後炉別してもよく、又成可く樹脂を入れた垂直塔内にイオン含有溶液を通過せしめるのがよいがその際陰イオン及陽イオン交換樹脂を一つの混合せる床として共存せしめてもよいが、珪酸ナトリウムを脱イオン化するには成可く陰イオン交換を行う前に陽イオン交換を行うようにするのがよい。一つの塔中で溶液を下方に流下せしめてもよいが、上方に流動せしめるのが良い何故ならばそれによつて幾分床が拡張され幾分濃厚な流出物が得られるからである。

本発明方法の概要

本発明方法は実質的に塩を有せざるシリカゾル中の実質的に球状の聚合し居らざる密なる粒子を増大せしめるものであるが、この種ゾルに関しては米国特許第2577485号に詳説されている。上記粒子はゲルの塊り並びに網状構造と異り実質的に球状であり而も有方性塊に結合されない聚合とあらざる密なる粒子である。而してその粒子は本発

明の実質的に塩を有せざる活性シリカを使用してのみ増大され得る。

例えば塩を含有せざる活性シリカを下記の如き条件の下に加熱し更に塩を含有せざる活性シリカを加えて希望の特徴を有するゾルとなし得且該ゾルは蒸発して濃縮され得る。

聚合し居らざる粒子のゾルに活性シリカを加えるには種々の方法がある。例えば上記方法以外に英国特許第663013号明細書記載方法と同様にしてゾル中に活性シリカそのものを生成し得る。

本発明により製せられたシリカゾルは成可く SiO_2 対 M_2O のモル比が130対1乃至500対1であるのがよく、又該ゾルは一般的条件の下では凡ゆる塩基を以て製し得る。

上記モル比 SiO_2 対 M_2O は SiO_2 として計算された存在するシリカのモル数とアルカリ金属酸化物又はその相等物のモル数との比である。而して M_2O とは普通例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビヂウム、セシウム、又は理論的アムモニウム及置換アムモニウム等のイオンの如き1価陽イオンの酸化物を表わすものである。 M_2O が理論的置換アムモニウムイオンの酸化物である場合は塩基は第4級水酸化アムモニウム即ち例えば水酸化テトラメチルアムモニウム、或は例えばトリメチルアミンの如きアミンで該塩基は可溶性にして8より大なるpH値を有する。又アミンの場合モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、及トリエタノールアミンの如く置換基を有してもよい。

上記1価陽イオン酸化物は水酸化物又は陽イオンの可溶性珪酸塩の形で添加されてもよい。

ヒールゾルの製造

上記の如く適当な塩を含有せざる活性シリカを製造後ヒールゾル（単にヒールとも称する）即ちシリカ核のゾル（それを中心にシリカ粒子が増大する）を製造する。

それには塩を含有せざる活性シリカゾルに例えば前述の強塩基を加え摂氏30度に於てそのpHを6乃至9になるように調節する。次にそのゾルを摂氏60度以上に加熱し、ヒールとする。その際摂氏60度なる温度は最低温度で普通成可く大気圧下に於ける沸騰温度摂氏100度の如き高温に加熱されるのがよい。この加熱は低分子量シリカを核に変化せしめる目的のために行われ、この核によつて

次の段階で粒子の増大が起る。その加熱時間は温度に反比例し例えば摂氏60度では、摂氏100度で処理するより長時間を要する。普通摂氏100度で数分間処理するので充分であり、若し高温に到達するに要する時間が長ければ最高温度で瞬間加熱するのみでも充分である。

粒子の増大化

上記の如くしてヒールを作ればこの中の核を中心にシリカ粒子の増大化が生起される。それには新鮮な、加熱されていない、塩を含有せざる活性シリカゾルを上記ヒールに加えそのpHを7.5乃至10.7（摂氏30度に於ける値）に調節しつつ、摂氏60度以上に加熱する。

そのpHを特定範囲内に維持する方法は数種あるが、ゾルの処理時に於ける状態によりそのいづれを使用してもよい。例えば若し SiO_2 対 M_2O のモル比が130乃至300対1の製品を得んとする場合には上記新鮮活性シリカゾルを同時ではあるが上記比の値を維持するよう計算された量のアルカリとは別々に加える。而して該比の値は粒子増大中及ヒール中に於て同一である。或はより大なる比即ち400乃至500対1を有する製品を得んとすればアルカリの全部又は大部分をヒールに加え更に活性シリカを加えてシリカ粒子を増大せしめる。或は添加ゾルとアルカリとを同時に然し別々にヒールに加えそのアルカリの添加速度を上記pHを予め定められた値即ち7.5乃至10.7中の一定値に保持するように調節する。

与えられた量のアルカリを加えることによつて変化するpHは或程度ゾル中のシリカ粒子が増大すべき大きさに関係する。而してアルカリはシリカ粒子の増大に伴つてそのpHを上昇せしめるものである。反対に上記モル比は粒子の大きさを考慮しなければpHより推定することは出来ない。

ヒールに加えられるべきシリカ量は最初に存在するシリカ量と少くとも等量であるを要し、成可く3乃至15倍又は以上であるのがよい。勿論粒子が増大するにつれて粒子の平均の大きさが増大し40%から45%より幾分低い点迄の範囲にある SiO_2 濃度を有しているゾルに対しては45% SiO_2 濃度を有しているゾルよりもその許容粒子大の範囲は幾分広い。即ち前者の場合に於てはその粒子大の範囲は13~60ミリミクロンであり得るがそれに反して後者の場合にはその平均範囲は僅かに15~30ミ

リミクロンに過ぎない。

次にヒールと上記添加ゾルとの結合物を摂氏60度以上に加熱して粒子を増大せしめる。この加熱は段階的に供給ゾルを少しずつ増加しながら添加した後に行われるが、温度を常に摂氏60度以上に保持し又添加ゾルを連続的に添加して行くのがよい。

上記加熱温度は少くとも摂氏60度で成可くそれ以上であるのがよく、大気圧で沸騰温度に加熱するのが最もよい。

又上記加熱は、加圧又は還流の下に行われ得るが、増大ゾルを濃縮することが普通希望されるからその加熱中水を蒸発するに任せ一方その水の蒸発速度に応じて添加ゾルを加え常に一定容積に維持するのがよい。

該一定容積蒸発法ではヒールに添加する活性シリカゾルの添加速度は水の蒸発速度で決定され工業的装置では10或は15時間毎に添加する。然れどもこの時間は不当に延長されてはならない。例えば数日間も延長されてはならない。一方添加シリカがヒール中の核上に附着しないような短時間であつてもならない。又1時間或は2時間毎に供給材料を添加しても大して早過ぎると云うことはない。

ゾル製品

増大ゾルを必要に応じて高シリカ濃度に濃縮するには単に沸騰して水を蒸発せしむればよい。かくてゾルを例えば35% SiO_2 以上に濃縮し更に40或は45% SiO_2 の如き高濃度に濃縮する。上記定容積の下に粒子を増大せしめることはかゝる濃縮ゾルを得るのに特に好ましい。そこで上記の如くして得たゾルを早い攪拌の下で又は油層の下で又は蒸気で飽和せる毛布（ブランケット）の下で沸騰させる事によつて濃縮が有利に行われる。之等の手段は、ガスと液体との接触面でシリカの脱水を防ぐ状態にする目的に適合するものである。

かくて得るゾル製品の SiO_2 対 M_2O のモル比は130対1乃至500対1で、該製品はこのモル比の範囲内ではシリカの高濃度に於てもゲル化に対し安定である。又該製品は實質的完全に電解質を含有せず而も密にして10乃至130ミリミクロンの直径を有する球状の無定形シリカ粒子を含有する。（米国特許第2577185号明細書参照）

実施例

次に本発明方法の実施例を示せば、

例 1

工業用珪酸ナトリウム（グ拉萨セリーF級）溶液を水で稀釈して得た珪酸ナトリウム溶液（2.5% SiO_2 重量比 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.25$ ）を次の方法によりナルサイトHCR樹脂及アムバーライトIR-4B樹脂で脱イオン化した。

即ち稀薄珪酸ナトリウム溶液を陽イオン交換樹脂ナルサイトHCRの水素型の塔（2.25×30in）中に滲入せしめてPH2.65、相当量の硫酸塩イオン及塩酸塩イオンを含有する液を得た。

この液は不純珪酸溶液であつて之を陰イオン交換樹脂アムバーライトIR-4Bの塩基性の塔（2.25×30in）に通じ硫酸及塩酸の如き強酸を除去したかくて得たる溶液は低分子量珪酸溶液でPH 3.8比電導度 $1.2 \times 10^{-4} \text{ mho/cm}$ 、シリカ含量2.3%であつた。こゝでシリカ濃度の低下はイオン交換塔内で水が加わるからであつて、珪酸がイオン交換樹脂に吸収されるからではない。

上記脱イオン珪酸の一部（1500ml）に1N苛性ソーダ溶液を加えて $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比を150に調節し大気圧下に30分間還流下に沸騰せしめて、上記低分子量珪酸溶液を安定なるシリカゾルに変化せしめた。而してPHは溶液の還流中に7.85より8.75に増加した。次にこの溶液を適当な蒸発器に移し米国特許第2574902号明細書記載の方法に従い定容積下に粒子を増大せしめた。

即ち1時間約1.1lの蒸発能力を有する蒸発器に脱イオン珪酸溶液を入れ之に相当量の塩基を蒸発器中の液面水準を一定に維持せしめる如き速度で加えた。最初の8時間中の脱イオン溶液の9.5l及 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比を150に維持するに足る苛性ソーダ（1N水溶液）を加えPH 9.5、粘度2.25センチストークを有するゾルを得た。粒子を増大せしめた残余物に、17時間脱イオン珪酸溶液19l及相当量の苛性ソーダ（ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 比を150に保持するため使用する）を加えた。かくて得たるゾルはPH 9.6、44% SiO_2 のものであつた。又該ゾルの粘度は684センチストークであつたが、シリカ濃度を10%に稀釈しPHを10に調節すればその相対粘度は1.2であつた。濃縮ゾルは僅かに乳光を放ち普通のシリカゾルに比し比較的透明であつた。又該ゾルは1個月加熱貯蔵（摂氏95度）してもゲル化せず摂氏28度10%シリカで比電導度は4.8×

10^{-4} mho/cmであつた。

この濃縮シリカゾルはよく水に混合し得る有機溶剤とよく混合し又例えばポリヴィニルアルコール、天然及合成ゴムラテックス、ゼラチン、及尿素ホルムアルデヒド重合体の如き重合体と多くの有用な物質を作る。

例 2

例1によつて得られた低分子量珪酸溶液($\text{SiO}_2 = 2.3\%$)は次の方法によつても安定なシリカゾルになし得た。即ち

低分子量珪酸溶液(500 g)を苛性ソーダ(1 N水溶液4 ml)と共に30分間還流してヒールを製し之に更に低分子量珪酸溶液(8500 g)と苛性ソーダ(1 N水溶液31 ml)とを上記一定容積の下に粒子を増大せしめる方法に従い13時間かゝつて添加し増大粒子を有する $\text{PH } 8.9$ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 200$ のゾルを得た。

このゾルは1ヶ月加熱貯蔵(摂氏95度)してもゲル化せず又摂氏28度、シリカ含量10%に於て比電導度は 4.2×10^{-4} mho/cmであつた。ゾル粒子を電子顕微鏡下に観察すれば散在せる球状をなしその平均直径は約20ミリミクロンであつた。

例 3

本発明に依つてカリウムイオンで安定化されるゾルを製する為に例1の方法に従つて陽及陰イオン交換によつてゾルから完全に脱イオンした。次にゾルの $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$ のモル比を1規定の水酸化カリウム溶液を添加することに依つて150:1に調節した。そのように処理されたゾルは30分間還流下で沸騰され次いで $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$ のモル比を必要量の1規定水酸化カリウム溶液を添加する事に依つて150:1に維持し乍ら例1に記載されたような定容積蒸発法に依つて濃縮された。得られたゾルは44% SiO_2 濃度を有し貯蔵によるゲル化に対し安定なものであつた。

特許請求の範囲

本文に詳記した様に実質的に塩を含まず且つ2% SiO_2 で28℃で測つたときの比電導度が 17×10^{-6} mho/cmを越えない活性シリカゾルを製し、これに1価の陽イオンを有する塩基を適量加えてPHを6乃至9に調整し、調整したゾルを60℃以上に熱してヒールを形成しPHを7.5乃至10.7の範囲に保ちながらそのヒールに少くとも初めに存在するシリカ量に等しい量の実質的に塩を含まない

活性シリカゾルを追加し、混合ゾルを60℃以上に加熱し、ゲル化に対し安定な製品を製し、猶全アルカリ添加量は生成物の $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ 比が130:1乃至500:1となる様調整し、得られたシリカゾルを45重量% SiO_2 を越えないシリカ濃度に濃縮することを特徴とする安定なシリカゾルの製造法。

附 記

- 1 得られたゾルを35乃至45重量% SiO_2 に濃縮する特許請求範囲記載の方法。
- 2 ゾルのPHを調整するに使用するアルカリが水酸化ナトリウムである特許請求範囲記載の方法。
- 3 ゾルのPHを調整するに使用するアルカリが水酸化リチウムである特許請求範囲記載の方法。
- 4 水素型の陽イオン交換体及塩基型の陰イオン交換体に珪酸ナトリウム溶液を順次接触させて塩を含まないシリカゾルを生ぜしめる特許請求範囲記載の方法。
- 5 塩を含まないゾルを添加する間ヒールの温度をその沸点に保ち、その際水が蒸発するが、蒸発速度に対する活性シリカゾルの添加速度を混合ゾルの容積が実質的に変らない様に調節する特許請求範囲記載の方法。
- 6 水素型の陽イオン交換体及塩基型の陰イオン交換体に珪酸ナトリウム溶液を順次接触させて塩を含まないシリカゾルを生ぜしめる附記第5項記載の方法。
- 7 ゾルのPHを調整するに使用するアルカリが水酸化ナトリウムである附記第6項記載の方法。
- 8 ゾルのPHを調整するに使用するアルカリが水酸化リチウムである附記第6項記載の方法。
- 9 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ モル比を130:1乃至300:1に調整するに足る量の水酸化ナトリウムを最初のゾルに加え、PHを7.5乃至10.7の範囲に維持するに足る量の実質的に塩を含まない活性シリカゾル及水酸化ナトリウムを同時にしかし別々にヒールに追加する附記第7項記載の方法。
- 10 ヒールゾルにシリカゾルと同時に追加される水酸化ナトリウムがPHを7.5乃至10.7の範囲内の予め定められた値に、又 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ モル比を130:1乃至500:1の範囲内に維持するに足る量である附記第9項記載の方法。

(8)

特許出願公告
昭30-3526

11 粒子増大用として加えるシリカの予定量を考慮に入れて最終生成物が300:1乃至500:1の $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ モル比を有する様に水酸化ナトリウムをヒールに加える附記第7項記載の方法。

12 最初の活性シリカゾルがPH12及0.02% SiO_2 に於てシリカの少くとも90%が100分以内に単

量体に解重合する如き活性度を有し、モル比を調整したゾルを大気圧で沸騰させてヒールに変え、粒子増大操作間に加えるシリカ量がヒール中に初めから存在するシリカ量の少くとも3乃至15倍であり、ゾルを35乃至45重量%シリカに濃縮する附記第9項記載の方法。